

## 用于氧还原反应的铂基催化剂研究进展

韩萃<sup>1</sup>, 周利民<sup>2</sup>, 闻明<sup>2</sup>, 崔浩<sup>2</sup>, 刘满门<sup>2</sup>, 刘绍宏<sup>1\*</sup>

(1. 东北大学材料科学与工程学院, 沈阳 110819; 2. 昆明贵金属研究所, 昆明 650106)

**摘要:** 铂基催化剂是传统高效的质子交换膜燃料电池(PEMFC)阴极氧还原反应(ORR)催化剂, 提高燃料电池性能的同时降低成本是研究重点。基于 50 余篇文献的分析, 总结了铂基 ORR 催化剂基于性能的调控策略, 包括调控粒径、组分和形貌, 综述了铂基纳米粒子、单原子(SAC)、合金、高熵合金(HEA)、纳米线和纳米片催化剂的研究进展, 探讨了铂基 ORR 催化剂研究存在的挑战, 并对其未来发展进行了展望。

**关键词:** 燃料电池; 氧还原反应(ORR); 铂基催化剂; 单原子; 纳米铂; 合金

**中图分类号:** TG113.22 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2022)04-0069-08

### Research progress of Pt-based catalysts for oxygen reduction reaction

HAN Cui<sup>1</sup>, ZHOU Li-min<sup>2</sup>, WEN Ming<sup>2</sup>, CUI Hao<sup>2</sup>, LIU Man-men<sup>2</sup>, LIU Shao-hong<sup>1\*</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China;

2. Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

**Abstract:** Platinum-based catalysts are traditional high-efficient catalysts in the cathode oxygen reduction reaction (ORR) for proton exchange membrane fuel cells (PEMFC), and improving fuel cell performance while reducing cost is a research focus. Based on the analysis of more than 50 literatures, this review summarized the performance-enhancing control strategies of platinum-based ORR catalysts, including the regulation of particle size, composition and morphology. The recent progress in Pt-based nanoparticles, single atoms (SAC), alloys, high-entropy alloys (HEA), nanowires and nanosheets was introduced as well. In the end, the research challenges and future developments of Pt-based ORR catalysts were addressed.

**Key words:** fuel cells; oxygen reduction reaction; Pt-based catalysts; single atoms; nano-Pt; alloys

燃料电池是将燃料和氧化剂的化学能直接转化为电能的新型高效发电装置, 具有发电效率高、绿色环保、辐射低、成本低、稳定性强和工作噪声低等优点<sup>[1]</sup>。质子交换膜燃料电池(PEMFC)可实现高效的化学能-电能转换, 引发广泛关注<sup>[2-3]</sup>。我国提出于 2030 年实现碳达峰, 2060 年实现碳中和的发展愿景, 积极发展清洁能源是能源革新发展, 实现碳达峰、碳中和的重要举措。燃料电池产业链是能源革新重要发展项目之一<sup>[4]</sup>。

PEMFC 关键的化学-电能转换过程可以用一个

简单的公式描述:  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ , 其中氢在阳极被氧化, 氧在阴极被还原。阴极和阳极都需要催化剂降低电化学反应过电势, 但阴极氧还原反应(ORR)是多电子、多步反应, 反应动力学缓慢。ORR 是 PEMFC 关键的限制步骤。由 ORR 原理可知, 若催化剂对 \*O 和 \*OH 两种自由基的结合能太低, 则  $\text{O}_2$  就不容易在催化剂表面解离; 若结合能太高, 则反应中间体 OH 又不容易离开催化剂表面, 无法为  $\text{O}_2$  空出活性位点完成吸附。理想的 ORR 催化剂既要使 O-O 键易于解离, 又要使 OH 易于从催化剂表面

收稿日期: 2022-04-04

基金项目: 国家自然科学基金(51977027, 51967008); 云南省重大科技专项计划项目(202102AB080008, 2018ZE001); 教育部基本科研业务费项目(N2002007); 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室开放课题(SKI-SPM-202014, SKI-SPM-202015)

第一作者: 韩萃, 女, 硕士研究生。研究方向: 贵金属基催化材料。E-mail: 1064352919@qq.com

\*通信作者: 刘绍宏, 男, 副教授。研究方向: 贵金属材料。E-mail: liush@simm.neu.edu.cn

移除。Nørskov 小组的“火山图”(图 1)表明铂基 ORR 催化剂满足条件,铂基催化剂是较理想的 ORR 催化剂<sup>[5-7]</sup>。

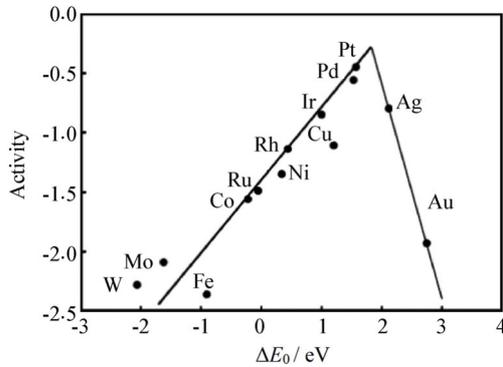


图 1 ORR 活性趋势<sup>[7]</sup>

Fig.1 Trends in the oxygen reduction activity

然而,铂基 ORR 催化剂大规模商业应用仍存在极大问题。铂的贵金属稀缺特性,导致燃料电池综合成本较高,给燃料电池大规模商业化带来巨大的阻碍<sup>[8]</sup>。需要开发新的催化剂体系,在提高燃料电池性能的同时降低成本。基于此,铂基催化剂研究聚焦在降低铂含量以及提高 ORR 催化性能方面。铂含量降低和 ORR 催化性能的提升主要通过调控催化剂的尺寸、组成和形貌来实现。已开发了多种策略来调控铂基 ORR 催化剂,包括调控粒径、组分和形貌等<sup>[9]</sup>。同时,各种新型铂基 ORR 催化剂不断涌现,展现出良好发展态势<sup>[10-11]</sup>。

本文讨论提高铂基 ORR 催化剂催化活性的调控策略,综述铂基纳米粒子、单原子(SAC)、合金、高熵合金(HEA)、纳米线和纳米片催化剂的研究进展,探讨铂基催化剂研究存在的挑战,并对铂基 ORR 催化剂的发展进行展望。

## 1 铂基 ORR 催化剂粒径调控

### 1.1 铂基纳米粒子催化剂

与块状催化剂相比,纳米颗粒催化剂具有更高的质量活性,是有前途的催化剂<sup>[12]</sup>。负载型铂基催化剂的 ORR 质量活性随着铂纳米颗粒尺寸的减小而增大,当粒径尺寸为 3 nm 时,ORR 质量活性最大<sup>[13]</sup>。降低铂纳米颗粒尺寸,可提高表面原子的占有比例,进而提高铂的利用效率。

Wu 等<sup>[14]</sup>在孔径为 6.5 nm 亲水性介孔碳载体上合成了平均粒径为 6.9 nm 八面体  $\text{Pt}_2\text{CuNi}$  纳米粒

子。将  $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{acac})_2$  和  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  溶解在氯仿中,剧烈搅拌后在真空中将金属前驱体溶液滴加到预处理过的介孔碳载体上进行前驱体浸渍。浸渍后立即将所得固体混合物在  $\text{H}_2$  和  $\text{CO}$  气氛下以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率从室温升至  $210^\circ\text{C}$  还原 1 h 后在  $\text{Ar}$  气氛中冷却至室温。真空条件使溶液能够进入介孔碳内部的孔隙, $\text{H}_2$  促使金属前驱体被还原, $\text{CO}$  促进八面体  $\text{Pt}_2\text{CuNi}$  纳米粒子的形成,较小孔径阻止  $\text{Pt}_2\text{CuNi}$  纳米粒子长大。此条件制备的八面体  $\text{Pt}_2\text{CuNi}/\text{MPC}_{6.5}$  纳米粒子催化剂 ORR 质量比活性和面积比活性最高,分别为  $1.29 \text{ A}/\text{mg}_{\text{Pt}}$  和  $4.94 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 。八面体  $\text{Pt}_2\text{CuNi}/\text{MPC}_{6.5}$  纳米粒子除了有高于  $\text{Pt}/\text{C}$  催化剂的 ORR 质量活性外,还具有良好的稳定性,经过 1 万次电位循环后,八面体  $\text{Pt}_2\text{CuNi}/\text{MPC}_{6.5}$  纳米粒子的 ORR 催化活性保持在初始活性的 60%。

Yang 等<sup>[15]</sup>采用硫锚定方法在 S-C 载体上合成了 20 个二元铂基纳米粒子催化剂(i-NP),包括与早期过渡金属合金化制备的  $\text{Pt}_3\text{Sc}$ 、 $\text{Pt}_3\text{Ti}$ 、 $\text{Pt}_3\text{V}$ 、 $\text{Pt}_3\text{C}$  催化剂,与晚期过渡金属合金化制备的  $\text{Pt}_3\text{Mn}$ 、 $\text{Pt}_3\text{Fe}$ 、 $\text{Pt}_3\text{Co}$ 、 $\text{Pt}_3\text{Ni}$ 、 $\text{Pt}_3\text{Cu}$ 、 $\text{Pt}_3\text{Zn}$ 、 $\text{Pt}_3\text{Al}$ 、 $\text{Pt}_3\text{Ga}$ 、 $\text{Pt}_3\text{Ge}$ 、 $\text{Pt}_3\text{In}$ 、 $\text{Pt}_3\text{Sn}$  催化剂。铂与掺杂在碳基体中的硫原子之间的相互作用能够抑制纳米粒子在  $1000^\circ\text{C}$  的高温下烧结,从而能够在高温下将铂基纳米粒子催化剂的平均粒径尺寸控制在 5 nm 以内。将制备的铂基纳米粒子催化剂经酸处理后,在  $400^\circ\text{C}$   $\text{H}_2$  气氛下进行退火处理合成 i-NP/Pt 催化剂进行 ORR 催化活性测试。这些 i-NP/Pt 催化剂在极化电压为 0.9 V(vs. RHE, 除特别说明外,一般采用此测试条件)时具有高达  $4.18 \text{ A}/\text{mg}_{\text{Pt}}$  的质量比活性和  $3.8 \text{ mA}/\text{cm}^2$  的面积比活性。

### 1.2 铂基单原子催化剂

传统铂基纳米粒子催化剂的高成本源自 ORR 动力学缓慢和较低的铂利用率。铂基纳米粒子催化剂只有表面的一小部分铂原子能够参与到催化反应中<sup>[16]</sup>。将铂纳米粒子缩小为单原子(SACs),制备高效的碳载单原子铂基催化剂是提高铂利用率,降低燃料电池成本最有效的方法之一。2011 年 Qiao 等人<sup>[17]</sup>研发出了  $\text{Pt}_1/\text{FeO}_x$  单原子催化剂,该催化剂具有良好的 ORR 催化活性。此后,研究人员开始制备各种铂基单原子催化剂<sup>[18]</sup>。单原子催化剂调控 ORR 催化性能的策略主要分为三种:1) 调整金属中心的配位结构和电子结构;2) 优化导电载体的形态和电

子结构；3) 增加金属中心的数量<sup>[19]</sup>。

Cheng 等<sup>[20]</sup>合成了封装在 N 掺杂碳纳米管(N-GCNT)中的单原子 Pt<sub>1</sub>Co<sub>n</sub> 合金( $n=20$ 、50、100 或 150)催化剂。单原子 Pt<sub>1</sub>Co<sub>n</sub> 合金中独特的 Pt-Co 双位点结构有利于\*OOH 的固定和\*OH 的解离, 有利于关键中间体在 Pt-Co 双位点上的吸附和解吸, 从而绕过大多数单原子 Pt 催化剂中常见的 2e<sup>-</sup> ORR 路径, 提高了 ORR 催化性能。在 0.1 mol/L HClO<sub>4</sub> 电解液中, Pt<sub>1</sub>Co<sub>100</sub>/N-GCNT 单原子催化剂表现出优异的 ORR 质量活性, 为 0.81 A/mg<sub>Pt</sub>, 是 Pt/C 催化剂的 5.4 倍。同时, 独特的 N-GCNT 封装结构能够保护催化剂不受酸性介质腐蚀, 因此, 即使经 3 万次电位循环后 Pt<sub>1</sub>Co<sub>100</sub>/N-GCNT 单原子催化剂的 ORR 催化活性仍能保持不变。

Zhang 等<sup>[21]</sup>综述了 SAC 的研究进展, 对其未来发展提出了见解: 1) 目前无法一致确定 SAC 的具体结构, 单金属位点周围的局部结构仍不清楚, 不同的研究小组对相似的催化剂结构得出了相互矛盾的结论。因此需要研究具有明确局部结构的 SAC, 开发更先进的表征技术精确表征出 SAC 的局部结构; 2) 单个金属位点的结构会发生变化, 因此需要更先进的原位检测技术来检测活性位点, 全面了解活性位点在反应过程中的变化; 3) 虽然 SAC 的 ORR 催化活性很高, 但实际应用中存在质量传输缓慢、阻力大、耐用性差等问题。

## 2 铂基 ORR 催化剂组成调控

为降低铂用量, 节省商业催化剂的应用成本, 通常选择改变催化剂组成, 引入一种或多种过渡金属元素制备成 PtM(PtMN)合金或金属间化合物催化剂。铂基合金结构中的晶格收缩效应、电子结构效应及组分协同作用效应能够提高催化剂的 ORR 催化性能<sup>[22]</sup>。过去对铂基二元合金(PtM)和铂基三元合金(PtMN)催化剂的研究较多, 其中 Fe、Ni、Co 等金属常用于与铂形成多组分铂基合金催化剂, 如表 1 所列。近年来, 高熵合金由于其多种组分协同作用被看作是具有前景的催化材料<sup>[23]</sup>。

### 2.1 铂基二(三)元合金催化剂

2018 年, Chong 等<sup>[29]</sup>使用双金属钴和锌沸石咪唑酯骨架(Co-ZIF)作为前驱体, 与铂金属形成超低铂负载量的双金属催化剂 LP@PF, ORR 质量活性为 1.77 A/mg<sub>Pt</sub>。同时, LP@PF 催化剂在 3 万次电位循环后仍具有良好的质量活性。Pt-Co 合金是最活

表 1 铂基合金催化剂的 ORR 质量比活性和面积比活性

Tab.1 The ORR mass specific activity and specific surface activity of Pt-based alloy catalyst

催化剂	质量比活性/ (A/mg <sub>Pt</sub> )	面积比活性/ (mA/cm <sup>2</sup> )	文献
Rh-PtNi	2.88	2.71	[24]
Ga-PtNi	1.24	2.53	[25]
PtCuCo	1.5	5.03	[26]
Mo-Pt <sub>3</sub> Ni	6.98	8.20	[27]
Pt <sub>54</sub> Fe <sub>46</sub>	—	0.87	[28]

跃的 ORR 催化剂之一, 目前已经用于商业燃料电池汽车领域。LP@PF 催化剂 ORR 催化性能高于 Pt/C 催化剂的主要原因是, Co-ZIF 在热活化过程中, 一部分 Co<sup>2+</sup>被还原为金属纳米微晶, 其他 Co 离子转化为原子分散 Co-N<sub>x</sub>-C<sub>y</sub> 活性位点。钴纳米微晶与金属铂形成具有核壳结构的铂-钴核-壳纳米粒子。Pt-Co NPs 和 Co-N<sub>x</sub>-C<sub>y</sub> 活性位点之间的相互作用能够促进催化反应进行。

虽然铂基二元合金催化剂的 ORR 催化性能及稳定性有一定提升, 但部分铂基二元合金催化剂与商业应用之间仍存在一段距离。有研究表明, 在铂基二元合金催化剂中引入其它过渡金属元素形成铂基三元合金(PtMN)催化剂, 不仅能降低铂负载量、降低催化剂成本, 还能提高催化剂的 ORR 质量活性和稳定性<sup>[30]</sup>。例如 Wang 等<sup>[31]</sup>研究了钼在 PtCu 催化剂中作为掺杂剂的作用。他们合成了具有八面体形态的 Mo<sub>x</sub>-PtCu/C 催化剂。与 PtCu/C 或 Pt/C 催化剂相比, Mo 含量(摩尔分数)为 0.02 的 Mo<sub>0.02</sub>-PtCu/C 催化剂具有更好的 ORR 催化活性, 由于配体和协同效应, Mo<sub>0.02</sub>-PtCu/C 催化剂的 ORR 催化活性为 1.61 A/mg<sub>Pt</sub>, 高于 PtCu/C 催化剂的 0.71 A/mg<sub>Pt</sub>。

### 2.2 铂基高熵合金催化剂

虽然铂基合金催化剂已被视为 ORR 的高性能电催化剂, 但这些催化剂的铂负载量仍旧很高。如果降低铂负载量, 铂基催化剂的 ORR 催化活性也会随之降低。高熵合金由 5 种及 5 种以上元素组成, 高熵合金以其独特的微观结构、良好的热稳定性和对各种反应优异的催化活性, 被看作有潜力的催化剂材料<sup>[32]</sup>。铂基高熵合金催化剂由多种金属元素组成, 既可以降低铂负载量, 又能够提高 ORR 催化活性。目前, 铂基高熵合金催化剂主要合成方法包括碳热冲击法、纳米液滴介导电沉积法、快速移动床热解法、多元醇法、脱合金法等<sup>[33]</sup>。

Li 等<sup>[34]</sup>选择 AlCuNiPtX(X 为非贵金属 Ti、V、Co、Mn 和贵金属 Ir、Pd、Au) 5 种元素, 采用脱合金合成法制备了铂负载量(摩尔分数)为 20%~30% 的纳米多孔高熵合金(np-HEAs)催化剂, 该催化剂的铂负载量远低于目前已被广泛用作氧还原反应的高性能电催化剂的铂负载量(通常为 60%~70%)。Al-Cu-Ni-Pt-Mn np-HEA 催化剂亚表层中共存的铜和镍能够降低催化表面的结合能, 使中间产物\*OOH 稳定在 CuNiPt 表面的空位。引入金属 Mn 后, \*OOH 稳定在 CuNiPtMn 表面的桥位点, 催化表面结合强度被调整到最佳值, 提高了 ORR 催化性能。因此, 在制备的一系列五元 np-HEA 催化剂中, Al-Cu-Ni-Pt-Mn np-HEA 催化剂表现出最好的 ORR 质量活性和稳定性, Al-Cu-Ni-Pt-Mn np-HEA 催化剂的 ORR 质量活性是 Pt/C 催化剂的 16 倍。Li 等的这项研究为设计基于其他金属的高活性 ORR 催化剂提供了指导, 为寻找高性能低成本催化剂开辟了一条新途径。

Qiu 等<sup>[35]</sup>结合多种制备方法(整体熔合法、快速冷却法和去合金化处理法)制备了 AlNiCuPtPdAu、AlNiCuPtPdAuCoFe 高熵合金催化剂。这些高熵合金催化剂为纳米多孔结构, 尺寸小于 3 nm。np-HEA 催化剂具有与独特的原子结构有关的电子效应、应变效应和协同效应。此外, np-HEA 催化剂还具有较大的孔道结构, 它可以促进质量传输, 为电化学反应提供良好的电子传递网络。因此, np-HEA 催化剂拥有优质的 ORR 催化性能, 在 O<sub>2</sub> 饱和的 0.1 mol/L HClO<sub>4</sub> 水溶液中, ORR 质量活性为 2.24 A/mg<sub>Pt</sub>, 是 Pt/C 催化剂(0.22 A/mg<sub>Pt</sub>)的 10 倍, 远高于美国能源部 2020 年设定的目标值。经 10 万次电位循环后 np-HEA 催化剂的 ORR 质量活性保持其初始活性的 92.5%, 而 Pt/C 催化剂的 ORR 质量活性在 2 万次电催化循环后就下降了 35%。

Li 等<sup>[33]</sup>综述了 HEAs 的合成方法和催化应用, 提出了 HEAs 未来发展面临的困难, 为如何解决这些困难给出了方向。比如: 1) HEAs 催化剂的催化性能在很大程度上受载体物质的影响, 因此需要研究探索各种用于 HEA 的载体材料; 2) HEAs 的结构较为复杂, 因此非常需要探索新的计算工具(如 DFT 计算等)和模拟程序来帮助合成高催化性能的 HEAs。

### 3 铂基 ORR 催化剂形貌调控

纳米线<sup>[36]</sup>和纳米片<sup>[37]</sup>这些特殊形貌的催化剂

表面会发生晶面择优取向, 易形成特定晶面结构和高指数晶面结构, 这些特殊结构能够提高催化剂的催化性能。除此之外, 这些特定形貌的催化剂比表面能较低, 热力学较稳定, 在应用过程中能够有效减缓铂纳米粒子因溶解、迁移和团聚导致的催化剂性能衰减, 改善催化剂的催化剂活性和稳定性。

#### 3.1 铂基纳米线结构催化剂

铂基纳米线(NWs)结构催化剂具有较高的原子利用率, 丰富的高指数晶面<sup>[38-39]</sup>。增强铂基纳米线催化剂的 ORR 催化活性主要靠调节电子结构<sup>[36]</sup>, 修饰活性位点<sup>[40]</sup>以及合成高指数晶面等策略<sup>[41]</sup>。近年来, 铂基纳米线催化剂 ORR 催化活性的发展已经取得了很大的进步, 如表 2 所列。

表 2 各种铂基纳米线 ORR 质量比活性和面积比活性

Tab.2 The ORR mass specific activity and specific surface activity of various Pt-based nanowires

催化剂	质量比活性/ (A/mg <sub>Pt</sub> )	面积比活性/ (mA/cm <sup>2</sup> )	文献
PtFe	2.11	4.34	[42]
3D PtCo	2.03	—	[43]
PtPbPd	1.2	2.78	[44]
PtNiCo	4.2	5.11	[45]
PtFeIr	2.03	—	[46]

Gao 等<sup>[47]</sup>引入金属镓合成了不同原子比例的双金属 PtGa 超薄纳米线。Ga(acac)<sub>3</sub> 前驱体吸附在铂纳米线催化剂的表面, 通过自催化表面还原过程被还原为镓吸附原子, 还原的镓吸附原子会发生原子间扩散, 扩散到铂纳米线中, 在高温下长时间反应形成 PtGa 合金纳米线。镓和铂之间的 p-d 杂化作用能够引起电子重新分布, 降低 PtGa 催化剂表面结合强度, 提高 ORR 催化性能。因此, Pt<sub>4.31</sub>Ga 合金纳米线催化剂 ORR 质量比活性和面积比活性分别为 1.89 A/mg<sub>Pt</sub> 和 3.28 mA/cm<sup>2</sup>, 是商业 Pt/C 的 10.5 倍(0.18 A/mg<sub>Pt</sub>)和 12.1 倍(0.27 mA/cm<sup>2</sup>), 高于 0.44 A/mg<sub>Pt</sub> 的设定目标值。镓和铂之间的 p-d 杂化作用能够抑制镓从 Pt<sub>4.31</sub>Ga 合金纳米线中的浸出, 提高催化剂的稳定性, 即使经过 3 万次电位循环后 Pt<sub>4.31</sub>Ga NWs/C 催化剂 ORR 质量活性仅下降 15.8%, 而 Pt NWs/C 催化剂下降了 37.3%, 商业 Pt/C 催化剂下降了 79.6%。

Gao 等<sup>[48]</sup>还将早期过渡金属(ETM)铈掺杂到超薄 PtNiGa 纳米线中, 制备了一种高 ORR 催化活性

和高稳定性的四金属 Re-PtNiGa 纳米线催化剂。早期过渡金属铼能够优化铂的电子能带结构,提高 Re-PtNiGa NWs/C 催化剂的 ORR 催化活性和稳定性。在酸性介质中, Re-PtNiGa 四金属纳米线催化剂的 ORR 质量比活性为 3.49 A/mg<sub>Pt</sub>, 高于 PtNiGa 三金属纳米线的 3.12 A/mg<sub>Pt</sub>、PtNi 双金属纳米线的 2.11 A/mg<sub>Pt</sub>、Pt 纳米线的 0.89 A/mg<sub>Pt</sub> 和商业 Pt/C 催化剂的 0.18 A/mg<sub>Pt</sub>, 超过了 0.44 A/mg<sub>Pt</sub> 的设定目标值。Re-PtNiGa 四金属纳米线催化剂在 O<sub>2</sub> 饱和的 0.1 mol/L HClO<sub>4</sub> 中, 经过 2 万次电位循环后 ORR 质量活性仅损失了 10.6%, 而商业 Pt/C 催化剂损失了 66.2%。

Bu 等<sup>[49]</sup>采用湿化学法合成了一种锯齿状, 带有褶皱的不同原子比例的 PtCo 纳米线催化剂。PtCo 纳米线催化剂拥有许多不均匀、高密度、高折射率的晶面。PtCo 纳米线(110)和(310)高指数晶面上产生的压缩应变能够缓解氧与催化表面的过度结合, 增强 ORR 催化活性。因此, Pt<sub>3</sub>Co NWs/C 催化剂拥有比较高的 ORR 催化活性, 在酸性介质中, 面积比活性达到了 7.12 mA/cm<sup>2</sup>, 是商业 Pt/C 催化剂的 39.6 倍, 质量比活性为 3.71 A/mg<sub>Pt</sub>, 是商业 Pt/C 催化剂的 33.7 倍。此外, Pt<sub>3</sub>Co NWs/C 催化剂拥有优异的稳定性, 在 0.1 mol/L HClO<sub>4</sub> 中, 经过 2 万次电位循环后 Pt<sub>3</sub>Co NWs/C 催化剂的 ORR 质量活性是初始值的 91.9%, 远远高于商业 Pt/C 催化剂的 ORR 质量活性。

### 3.2 铂基纳米片结构催化剂

单个或几个原子厚度的超薄二维片状结构催化材料, 具有较大的横向尺寸<sup>[37]</sup>, 高电子迁移率<sup>[50]</sup>, 相对较高的表面能等优点, 能够提高催化剂的 ORR 催化活性。近年来通过先进的调控策略例如调节电子结构, 修饰活性位点和优化协同效应<sup>[51]</sup>等实现了催化剂 ORR 催化性能的提高。

Bu 等<sup>[52]</sup>以 Pt(acac)<sub>2</sub> 和 Pb(acac)<sub>2</sub> 为金属前驱体, 油胺(OAm)和十八烯(ODE)混合物为溶剂和表面活性剂, 抗坏血酸盐为催化剂合成了 PtPb/Pt 核壳结构六角纳米片。PtPb/Pt 六角纳米片的边缘长度为 16 nm, 厚度为 4.5±0.6 nm。因为 PtPb/Pt 核壳结构中 Pt(110)晶面上的拉伸应变, 如图 2 所示, 能够削弱 Pt(111)表面上的 Pt-O 结合能, 提高 ORR 催化活性。低配位表面原子被 Pt(110)晶面 001 方向的拉伸应变激活, Pt-O 结合力变弱, 能够提高 ORR 催化活性。所以 PtPb/Pt 核壳纳米片催化剂表现出较高的 ORR

质量活性, 为 4.3 A/mg<sub>Pt</sub>, 是美国能源部 2020 年设定目标值的 9.8 倍, 是报告过的用于 ORR 的最高效双金属催化剂之一。在 0.1 mol/L HClO<sub>4</sub> 溶液中, 经过 5 万次电位循环后 PtPb/Pt 核壳纳米片的 ORR 质量活性仅损失 7.7%, 而商用 Pt/C 催化剂的 ORR 质量活性损失了 66.7%。

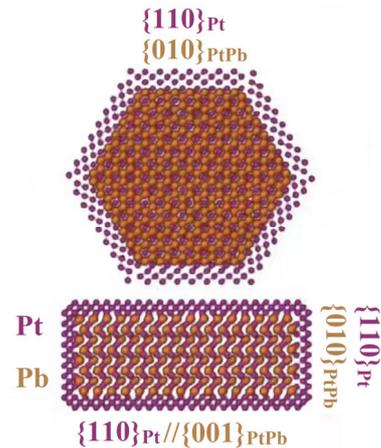


图 2 PtPb 纳米片原子模型示意图<sup>[50]</sup>

Fig.2 The schematic atom models of the PtPb nanoplate

Chen 等<sup>[53]</sup>以 Pd 纳米片(Pd-NSs)为核心, 将 Pt-Ni 原子沉积在 Pd-NSs 表面, 合成了 3 种不同厚度的 Pd@PtNi 核壳结构纳米片。Pd@PtNi NSs-1、Pd@PtNi NSs-2、Pd@PtNi NSs-3 等 3 种核壳结构纳米片的厚度分别为 4.75±0.6、6.05±1.1 和 8.13±0.5 nm。在 3 种催化剂中, Pd@PtNi NSs-2 催化剂的 ORR 质量活性最高, 为 1.038 A/mg<sub>Pt</sub>, 高于商业 Pt/C 催化剂的 ORR 质量活性。经过 1 万次电位循环后, Pd@PtNi NSs-1、Pd@PtNi NSs-2、Pd@PtNi NSs-3 催化剂的 ORR 质量活性分别为 1.556、1.351、0.474 A/mg<sub>Pt</sub>, 高于商用 Pt/C 催化剂的 ORR 质量活性(为 0.084 A/mg<sub>Pt</sub>)。

Pd@PtNi NSs-2 高 ORR 催化活性的原因为: 1) 适中的壳层厚度有利于提高 ORR 的电催化活性和耐久性; 2) 表面原子扩散提高了 Pd 核覆盖率, 促进了表面原子合金化, 增强了 ORR 性能; 3) 大量暴露的 Pt 原子优化了催化剂的电子结构, 提高了 ORR 活性和稳定性; 4) 独特的纳米片结构和最佳晶粒尺寸提高了铂原子的利用率, 增强了 ORR 催化性能; 5) Pd@PtNi 催化剂的核壳结构对反应动力学有益, 优化了 ORR 催化活性。

## 4 展望

近年来氧还原反应铂基催化剂研究取得了一系列进展。随着更先进的表征技术、计算模拟技术和实验方法的出现,高性能低成本铂基 ORR 催化剂会加速涌现,进而推动质子交换膜燃料电池的快速发展。然而,报导的铂基催化剂虽然具有极其优异的 ORR 催化性能,但商业化应用还没看到。为了进一步提高 ORR 催化性能和促进铂基催化剂的商业化应用,铂基催化剂研究需要考虑以下方面:

1) 进一步探索合成铂合金的实验方法,提高合金中非铂类金属的比重,降低铂的负载量。除了目前的除了铂类二元三元合金系统外,还需要大力开发高熵合金催化剂,探索更多可用于高熵合金的载体材料。或引入更多的金属元素形成铂基多元合金纳米粒子,纳米线及纳米片催化剂,建立成分/形貌-催化性能构效关系,阐明成分/形貌-催化性能影响机理。

2) 文献报导合成的铂基催化剂的质量在毫克水平,无法批量生产,严重阻碍了催化剂的商业化应用。因此,探索新的合成方法时需要兼顾量的问题,进而促进高性能铂基催化剂的快速商业化。

### 参考文献:

- [1] 赵晓林, 韩敏芳. 质子交换膜燃料电池催化剂研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(A2): 645-647.  
ZHAO X L, HAN M F. Research on electrocatalysts of proton exchange membrane fuel cells[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36(A2): 645-647.
- [2] WU X, TANG C, CHENG Y, et al. Bifunctional catalysts for reversible oxygen evolution reaction and oxygen reduction reaction[J]. Chemistry-A European Journal, 2020, 26(18): 3906-3929.
- [3] 孙洪岩, 赵莲花, 余凤春. 直接乙醇燃料电池阳极催化剂 Pt-Ir-SnO<sub>2</sub>/C 的制备与表征[J]. 物理化学学报, 2013, 29(5): 959-965.  
SUN H Y, ZHAO L H, YU F C. Preparation and characterization of Pt-Ir-SnO<sub>2</sub>/C anode catalyst for direct ethanol fuel cell[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2013, 29(5): 959-965.
- [4] 陈硕翼, 朱卫东, 张丽, 等. 氢能燃料电池技术发展现状与趋势[J]. 科技中国, 2018 (5): 3.  
CHEN S Y, ZHU W D, ZHANG L, et al. Development status and trend of hydrogen fuel cell technology[J]. Science and Technology China, 2018 (5): 3.
- [5] MARKOVIĆ NM, ROSS JR PN. Surface science studies of model fuel cell electrocatalysts[J]. Surface Science Reports, 2002, 45(4/6): 117-229.
- [6] NØRSKOV J K, BLIGAARD T, LOGADOTTIR A, et al. Universality in heterogeneous catalysis[J]. Journal of Catalysis, 2002, 209(2): 275-278.
- [7] NØRSKOV J K, ROSSMEISL J, LOGADOTTIR A, et al. Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108(46): 17886-17892.
- [8] DALY K B. Molecular simulation of polymer membranes in fuel cells[D]. Princeton University, 2015.
- [9] WANG Y J, ZHAO N, FANG B, et al. Carbon-supported Pt-based alloy electrocatalysts for the oxygen reduction reaction in polymer electrolyte membrane fuel cells: Particle size, shape, and composition manipulation and their impact to activity[J]. Chemical Reviews, 2015, 115(9): 3433-3467.
- [10] 冯艳, 刘芳, 刘佳. PtCo 纳米晶的溶剂热法制备、表征及电催化性能研究[J]. 贵金属, 2020, 41(3): 67-71.  
FENG Y, LIU F, LIU J. Study on solvothermal preparation, characterization and electrocatalytic performance of PtCo nanocrystals[J]. Precious metals, 2020, 41(3): 67-71.
- [11] 王志达, 甘源, 闫常峰, 等. 质子交换膜燃料电池催化剂纳米铂材料研究进展[J]. 贵金属, 2020, 41(4): 72-80.  
WANG Z D, GAN Y, YAN C F, et al. Research progress on Pt-based nanomaterials for ORR electrocatalysts of PEMFC[J]. Precious Metals, 2020, 41(4): 72-80.
- [12] CHUNG D Y, SUNG Y E. Electrocatalyst for the oxygen reduction reaction: From the nanoscale to the macroscale [J]. Journal of Electrochemical Science and Technology, 2014, 5(3): 65-72.
- [13] PEREZ-ALONSO F J, MCCARTHY D N, NIERHOFF A, et al. The effect of size on the oxygen electroreduction activity of mass-selected platinum nanoparticles[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2012, 51(19): 4641-4643.
- [14] WU D, SHEN X, ZHOU L Q, et al. A vacuum impregnation method for synthesizing octahedral Pt<sub>2</sub>CuNi nanoparticles on mesoporous carbon support and the oxygen reduction reaction electrocatalytic properties[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 564(22): 245-253.
- [15] YANG C L, WANG L N, YIN P, et al. Sulfur-anchoring synthesis of platinum intermetallic nanoparticle catalysts

- for fuel cells[J]. *Science*, 2021, 374(6566): 459-464.
- [16] WU P, DU P, ZHANG H, et al. Graphyne-supported single Fe atom catalysts for CO oxidation[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(2): 1441-1449.
- [17] QIAO B, WANG A, YANG X, et al. Single-atom catalysis of CO oxidation using Pt<sub>1</sub>/FeO<sub>x</sub>[J]. *Nature Chemistry*, 2011, 3(8): 634-641.
- [18] KIM J, KIM H E, LEE H. Single-atom catalysts of precious metals for electrochemical reactions[J]. *ChemSusChem*, 2018, 11(1): 104-113.
- [19] LIU J, JIAO M, LU L, et al. High performance platinum single atom electrocatalyst for oxygen reduction reaction [J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 1-10.
- [20] CHENG X, WANG Y, LU Y, et al. Single-atom alloy with Pt-Co dual sites as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 306(5): 121112.
- [21] ZHANG J, YANG H, LIU B. Coordination engineering of single-atom catalysts for the oxygen reduction reaction: A review[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(3): 2002473.
- [22] WANG Y, HAN C, XIE P, et al. Highly dispersed PtNi nanoparticles modified carbon black as high-performanced electrocatalyst for oxygen reduction in acidic medium[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2022, 904(1): 115908.
- [23] LI H, HAN Y, ZHAO H, et al. Fast site-to-site electron transfer of high-entropy alloy nanocatalyst driving redox electrocatalysis[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 1-9.
- [24] LI K, LI X, HUANG H, et al. One-nanometer-thick PtNiRh trimetallic nanowires with enhanced oxygen reduction electrocatalysis in acid media: Integrating multiple advantages into one catalyst[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(47): 16159-16167.
- [25] LIM J H, SHIN H, KIM M J, et al. Ga-doped Pt-Ni octahedral nanoparticles as a highly active and durable electrocatalyst for oxygen reduction reaction[J]. *Nano Letters*, 2018, 18(4): 2450-2458.
- [26] KWON T, JUN M, KIM H Y, et al. Vertex-reinforced PtCuCo ternary nanoframes as efficient and stable electrocatalysts for the oxygen reduction reaction and the methanol oxidation reaction[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(13): 1706440.
- [27] HUANG X, ZHAO Z, CAO L, et al. High-performance transition metal-doped Pt<sub>3</sub>Ni octahedra for oxygen reduction reaction[J]. *Science*, 2015, 348(6240): 1230-1234.
- [28] MCKEOWN C, RHEN F M. Fe-Pt thin film for oxygen reduction reaction[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2018, 48(9): 1009-1017.
- [29] CHONG L, WEN J, KUBAL J, et al. Ultralow-loading platinum-cobalt fuel cell catalysts derived from imidazolate frameworks[J]. *Science*, 2018, 362(6420): 1276-1281.
- [30] ANTOLINI E. The oxygen reduction on Pt-Ni and Pt-Ni-M catalysts for low-temperature acidic fuel cells: A review[J]. *International Journal of Energy Research*, 2018, 42(12): 3747-3769.
- [31] WANG F, WAN F X, GUO Z, et al. Study on catalytic oxygen reduction performance of Mo-PtCu octahedral catalyst[J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(4): 3368-3375.
- [32] TOMBOC G M, KWON T, JOO J, et al. High entropy alloy electrocatalysts: A critical assessment of fabrication and performance[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(30): 14844-14862.
- [33] LI K, CHEN W. Recent progress in high-entropy alloys for catalysts: Synthesis, applications, and prospects[J]. *Materials Today Energy*, 2021, 20: 100638.
- [34] LI S, TANG X, JIA H, et al. Nanoporous high-entropy alloys with low Pt loadings for high-performance electrochemical oxygen reduction[J]. *Journal of Catalysis*, 2020, 383: 164-171.
- [35] QIU H J, FANG G, WEN Y, et al. Nanoporous high-entropy alloys for highly stable and efficient catalysts[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(11): 6499-6506.
- [36] LIU Z, QI J, LIU M, et al. Aqueous synthesis of ultrathin platinum/non-noble metal alloy nanowires for enhanced hydrogen evolution activity[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(36): 11678-11682.
- [37] ZHANG Z, LIU Y, CHEN B, et al. Submonolayered Ru deposited on ultrathin Pd nanosheets used for enhanced catalytic applications[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(46): 10282-10286.
- [38] YIN H, ZHAO S, ZHAO K, et al. Ultrathin platinum nanowires grown on single-layered nickel hydroxide with high hydrogen evolution activity[J]. *Nature Communications*, 2015, 6(1): 1-8.
- [39] SHEN Y, GONG B, XIAO K, et al. In situ assembly of ultrathin PtRh nanowires to graphene nanosheets as highly efficient electrocatalysts for the oxidation of ethanol[J].

- ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(4): 3535-3543.
- [40] JIN L, XU H, CHEN C, et al. Three-dimensional PdCuM (M= Ru, Rh, Ir) trimetallic alloy nanosheets for enhancing methanol oxidation electrocatalysis[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(45): 42123-42130.
- [41] SHAO Q, WANG P, ZHU T, et al. Low dimensional platinum-based bimetallic nanostructures for advanced catalysis[J]. Accounts of Chemical Research, 2019, 52(12): 3384-3396.
- [42] LUO M, SUN Y, ZHANG X, et al. Stable high-index faceted Pt skin on zigzag-like PtFe nanowires enhances oxygen reduction catalysis[J]. Advanced Materials, 2018, 30(10): 1705515.
- [43] LIU M, HE S, CHEN W. Free-standing 3D hierarchical carbon foam-supported PtCo nanowires with "Pt skin" as advanced electrocatalysts[J]. Electrochimica Acta, 2016, 199(1): 218-226.
- [44] JIANG K, ZHAO D, GUO S, et al. Efficient oxygen reduction catalysis by subnanometer Pt alloy nanowires[J]. Science Advances, 2017, 3(2): e1601705.
- [45] YANG Z, YANG H, SHANG L, et al. Ordered PtFeIr intermetallic nanowires prepared through a silica-protection strategy for the oxygen reduction reaction[J]. Angewandte Chemie, 2022, 134(8): e202113278.
- [46] DENG X, YIN S, WU X, et al. Scalable preparation of PtPd/carbon nanowires in the form of membrane as highly stable electrocatalysts for oxygen reduction reaction[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(5): 2752-2759.
- [47] GAO L, LI X, YAO Z, et al. Unconventional p-d hybridization interaction in PtGa ultrathin nanowires boosts oxygen reduction electrocatalysis[J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141(45): 18083-18090.
- [48] GAO L, SUN T, TAN X, et al. Trace doping of early transition metal enabled efficient and durable oxygen reduction catalysis on Pt-based ultrathin nanowires[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2022, 303: 120918.
- [49] BU L, GUO S, ZHANG X, et al. Surface engineering of hierarchical platinum-cobalt nanowires for efficient electrocatalysis[J]. Nature Communications, 2016, 7(1): 1-10.
- [50] FAN Z, ZHANG H. Crystal phase-controlled synthesis, properties and applications of noble metal nanomaterials[J]. Chemical Society Reviews, 2016, 45(1): 63-82.
- [51] YAN J, TEO B K, ZHENG N. Surface chemistry of atomically precise coinage-metal nanoclusters: From structural control to surface reactivity and catalysis[J]. Accounts of Chemical Research, 2018, 51(12): 3084-3093.
- [52] BU L, ZHANG N, GUO S, et al. Biaxially strained PtPb/Pt core/shell nanoplate boosts oxygen reduction catalysis[J]. Science, 2016, 354(6318): 1410-1414.
- [53] CHEN Q, CHEN Z, ALI A, et al. Shell-thickness-dependent Pd@PtNi core-shell nanosheets for efficient oxygen reduction reaction[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 427(1): 131565.

\*\*\*\*\*

## 《贵金属》征订启事

发行方式：由《贵金属》编辑部自办发行。若需订阅，请将需求发至编辑部邮箱。

价 格：《贵金属》期刊全年 4 期，定价¥25.00/期（含邮政普通印刷品邮寄费用）。  
全年订阅¥100.00/4 期。过刊价格相同。邮寄发票另需快递费¥20.00。

地 址：云南省昆明市高新技术开发区科技路 988 号 《贵金属》编辑部（邮编：650106）

网 站：<http://www.j-preciousmetals.com>（可免费下载 2013 年以来的论文全文）

邮 箱：[bjba@ipm.com.cn](mailto:bjba@ipm.com.cn)

电 话：0871-68328632